Beiträge

zur

Kenntniss der Veränderung der stickstoffhaltigen Körper in den Samen der Gerste während des Keimungsprozesses.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hochlöblichen philosophischen Facultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Fritz von der Becke

gepr. Cand. rer. nat. aus Dortmund.

Dortmund im Juli 1888.

Buchdruckerei von Friedr. Crüwell, Rosenthal 9.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546422_0031

Die im Pflanzenorganismus vorkommenden stickstoffhaltigen Körper haben schon wiederholt den Gegenstand eingehender Studien und Untersuchungen gebildet, namentlich sind über deren Veränderlichkeit während des Prozesses der Keimung bezw. während der Entwicklungsperiode des Pflanzenkörpers zahlreiche Mittheilungen gemacht worden.

Für das Brauwesen hat nun offenbar die genaue Kenntniss der in der Gerste vorkommenden Stickstoffverbindungen und deren Veränderung während der Keimung, sowie des Mengenverhältnisses der Stickstoffverbindungen im fertigen Malze besondere Wichtigkeit. Man wird alsdann im Stande sein, die nothwendige stoffliche Zusammensetzung der für Brauzwecke tauglichen Gerste präziser zu formuliren, vorausgesetzt, dass die practischen Versuche bereits festgestellt haben, in welchem Mengungsverhältnisse die Stickstoffverbindungen stehen müssen, um bei dem gegebenen Malz- und Brauverfahren ein klares und haltbares Bier zu erhalten.

Die hierher gehörigen litterarischen Arbeiten mögen zunächst kurz erwähnt werden:

Franz Zmerzlikar[1]) theilt mit, dass unter den

1) Zeitschrift für das gesammte Brauwesen (Bayerischer Bierbrauer.) Jahrgang XI. 1877 Seite 151.

Preisaufgaben, welche für das Studienjahr 1874/75 an der kgl. k. technischen Hochschule zu Graz aufgestellt seien, folgende für die chemisch-technische Fachschule bestimmt gewesen sei: Es ist der Stickstoffgehalt der verschiedenen Materialien, Produkte und Abfälle der Biererzeugung womöglich in der Art festzustellen, dass sich daraus ergibt, wie der Stickstoffgehalt der rohen Gerste sich auf die verschiedenen daraus resultierenden Produkte vertheilt. Zur Lösung dieser Aufgabe wurden folgende Materialien gegeben:

Rohe ungeputzte Gerste; geweichte Gerste; Weichwasser; Malz; Malzkeime; Putzstaub; ungehopfte Würze; Malz- oder Oberteig; Treber; Hopfen; Gehopfte Würze; Hopfentreber; Hefe; Grünes- oder Jungbier; Lagerbier.

Bei allen diesen Materialien hat man sich mit der Bestimmung des Gesammtstickstoffs begnügt, wohl deshalb, weil einerseits die Trennungsmethoden der Stickstoffverbindungen noch nicht so ausgebildet und andererseits die einzelnen Verbindungen nebst deren Eigenschaften noch nicht in so reichem Maasse bekannt waren, wie heute.

Ludwig Geisler[2]) hat bei seinen Analysen von Malzproben nur den Extract-, Zucker- und Aschengehalt festgestellt.

In den Mittheilungen der wissenschaftlichen Station für Brauerei in München[3]) über Untersuchungen von Gerste und des daraus erzeugten Malzes, wird nur vom Gesammtstickstoffgehalt Kenntniss gegeben.

Dr. H. Bungener und L. Fries[4]) nahmen bei ihren

2) Zeitschrift für das gesammte Brauwesen. Jahrgang XIII. 1878. Seite 305.

3) Zeitschrift für das gesammte Brauwesen Seite 121 (1887).

4) Zeitschrift für das gesammte Brauwesen. Jahrg. VII (1884) Seite 69.

Arbeiten über die stickstoffhaltigen Verbindungen in Gerste, Malz und Bierwürzen eine Trennung und Bestimmung derselben dahin vor, dass sie in den zu untersuchenden Extracten bestimmten:

1. den Gesammtstickstoff,

2. den Stickstoff, der in Lösung bleibt, nach der Fällung der Eiweisskörper mittelst Bleioxydhydrat und wenig Bleiacetat in der Wärme,

3. den Stickstoff, der in voriger Flüssigkeit bleibt, nachdem sie durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit und mit reiner Gerbsäure gefällt worden ist. In einigen Fällen haben sie die von Eiweiss befreite Lösung, ohne das Blei abzuscheiden mit essigsaurem Quecksilberoxyd gefällt unter Zusatz von so viel Natron, dass die Flüssigkeit nach der Fällung schwach alkalisch reagirte.

Durch diese Fällungen werden die Stickstoffverbindungen in mehrere Gruppen geschieden:

1. Stickstoff der durch Blei fällbaren Verbindungen (Eiweiss.)

2. Stickstoff der durch Blei nicht fällbaren, aber durch Gerbsäure fällbaren Substanzen; (Peptone.)

3. Stickstoff der weder durch Blei, noch durch Gerbsäure fällbaren Bestandtheile.

4. Stickstoff der durch essigsaures Quecksilber fällbaren Körper, bei denen auch die Gegenwart der durch Gerbsäure fällbaren angenommen wird.

5. Stickstoff der durch essigsaures Quecksilber nicht fällbaren Verbindungen.

In neuerer Zeit hat man die Stickstoffverbindungen in Vegetabilien, besonders Keimpflanzen einer eingehenderen Prüfung unterworfen. Namentlich sind die diesbezüglichen Mittheilungen von E. Schulze,[1])

1) Landwirtschaftliche Versuchsstation Bd. XXXIII S. 89.

E. Steiger und E. Bosshard sehr beachtenswerth. Dieselben stellten verschiedentliche Untersuchungen an über die stickstoffhaltigen Bestandtheile einiger Rauhfutterstoffe (z. B. der Futterwicke, vicia sativa; Rothklee — trifolium pratense; Luzerne — Medicago sativa; Hafer — avena; Raigras Lolium etc. E. Bosshard hat gezeigt, dass bei der qualitativen Prüfung von Pflanzensäften und Pflanzenextracten auf stickstoffhaltige Stoffwechselproducte die Untersuchung der Niederschläge, welche in jenen Flüssigkeiten durch salpetersaures Quecksilberoxyd hervorgebracht werden sehr gute Dienste leisten; denn in diese Niederschläge gehen nicht nur Asparagin und Glutamin, sondern auch Allantoin und die Xanthinkörper, partiell auch Tyrosin ein; aus der Flüssigkeit, welche bei Zerlegung jener Niederschläge mittelst Schwefelwasserstoff resultirt, kann man die genannten Substanzen z. Theil krystallisirt erhalten, z. Theil lassen sie sich auch durch weitere Fällungsoperationen gewinnen, die hier vorläufig übergangen werden sollen. Bei Gelegenheit dieser Futtermitteluntersuchungen hat man noch einen, ebenfalls mit in den Quecksilberniederschlag gehenden stickstoffreichen Körper entdeckt, der später auch in anderen Pflanzen aufgefunden wurde und mit dem Namen Vernin belegt ist.

E. Schulze und Bosshard haben eine Abhandlung über denselben in der Zeitschrift für physiologische Chemie (Bd. 10 S. 80—89) vor Kurzem veröffentlicht. Nicht gefällt werden durch salpetersaures Quecksilber Leucin und ähnliche Amidosäuren; um diese nachzuweisen hat E. Schulze folgendes Verfahren eingeschlagen:

Man extrahirt die zerkleinerten Pflanzensubstanzen in der Wärme mit 90—92% Weingeist, unterwirft die Extracte der Destillation, nimmt den Rück-

stand in Wasser auf und versetzt ihn mit Bleiessig in schwachem Ueberschuss. Das Filtrat vom Bleiniederschlage wird durch H_2 S (Schwefelwasserstoff) vom Blei befreit und sodann bis zum Syrup eingedunstet. Ist Leucin in beträchtlicher Menge vorhanden, so scheidet sich dasselbe nach und nach als unkrystallinische Masse aus (in der Regel zum Theil als Haut auf der Oberfläche); man trennt dasselbe mittelst eines Zeugfilters von der Mutterlauge, wäscht es mit wenig kaltem verdünntem Weingeist, presst es stark zwischen Filtrir-Papier ab und reinigt es sodann durch Umkrystallisiren aus ammoniakalischem Weingeiste. Ist dem Rohprodukte Tyrosin beigemengt, so bleibt dasselbe beim Behandeln mit ammoniakalischem Alkohol grösstentheils zurück. Das Gleiche gilt für Asparagin, von welchem zuweilen eine geringe Menge in den alkoholischen Extract eingeht und dann mit dem Leucin auskrystallisirt. Ist nur wenig Leucin vorhanden und findet sich neben demselben Zucker vor, so erhält man nach obigem Verfahren einen Syrup, aus welchem sich nichts ausscheidet. Man kann in solchem Falle das vorhandene Leucin bisweilen gewinnen, indem man den Syrup mit Wasser verdünnt, zur Zerstörung des Zuckers ein wenig Hefe zusetzt und nach genügender Einwirkung der letzteren die filtrirte Flüssigkeit wieder eindunstet. Nachtheilig ist hierbei die eventuelle Einwirkung der Hefe auf einen Theil der Amidosäuren. Enthält eine Pflanzensubstanz nur geringe Mengen von Leucin und ähnlichen Amidosäuren, so ist es ohne Zweifel sehr schwierig, diese Stoffe zur Abscheidung zu bringen.

Nach E. Schulze sind folgende stickstoffhaltige Verbindungen als bis jetzt bekannt im pflanzlichen Organismus verbreitet anzunehmen:

Eiweissstoffe mit . . 15.2—18.7% N.
Nukleïne . . . . . 13 —16.4% „
Plastin . . . . . 12% „
Lecithin . . . . . 1.8% „

Als Producte der regressiven Stoffmetamorphose in den Pflanzensäften folgende:

Asparagin mit . . . . . 21.21% N.
Glutamin „ . . . . . 19.17% „
Leucin „ . . . . . 10.69% „
Amidovaleriansäure 11.96%
Tyrosin 7.73%
Phenylamidopropionsäure 8.45%
Hypoxanthin 41.18%
Adenin 51.85%
Xanthin 36.84%
Guanin 46.35%
Allantoin 35.44%

Ausserdem noch die Pflanzenbasen: Beatin, Caffein, Theobromin, die Alkaloide, sowie die Glycoside: Amygdalin, Solanin etc., ferner das von Ritthausen entdeckte Vicin und das von E. Bosshard und E. Schulze beschriebene Vernin; einige Farbstoffe (wie Indigo, Chlorophyll etc.) Senföle, anorganische Stickstoffverbindungen (Nitrate, Ammoniaksalze.)

Von dieser grossen Zahl von Stickstoffverbindungen kommen in den Pflanzen verhältnissmässig nur wenige nebeneinander vor. Eine jede Pflanze producirt nur eine gewisse und meistens auch die Pflanze charakterisirende Anzahl von Verbindungen.

Besonders beachtenswerth sind die Studien über Eiweisskörper und deren Umwandlungsprodukte von Ritthausen, R. Sachse, sowie von E. Schulze und Barbieri. Zunächst hat man das Asparagin als ein Produkt der Eiweisszersetzung nachgewiesen, in besonders grosser Menge bei der Keimung der Papi-

lionaceen z. B. in den Bohnen, Erbsen, Wicken und Lupinenkeimlingen, dasselbe war lange Zeit hindurch das einzige, bis 1874 v. Gorup-Besanez in den Wickenkeimlingen Leucin als constanten Begleiter des Asparagin entdeckte, Schulze und Barbieri, sowie A. Ulrich wiesen in Runkelrüben, v. Gorup-Resanez in Wickenkeimlingen Glutamin ebenfalls ein Zersetzungsprodukt der Eiweisskörper nach. Letzterer erhielt bei dem aus den Extracten der Wickenkeimlingen abgeschiedenen Roh-Leucin stets Tyrosinreaktion und folgerte aus diesen Thatsachen den Schluss, dass der Eiweisszerfall in keimenden Wicken chemisch mit der Zersetzung, welche die Eiweissstoffe ausserhalb des Organismus unter dem Einfluss von Säuren oder Alkalien erleiden, übereinstimme. Zu derselben Schussfolgerung gelangten Schulze und Barbieri bei den Kürbiskeimlingen, sie konnten in denselben neben Glutamin auch noch Asparagin, Leucin und Tyrosin nachweisen. Ebenso fanden letztere in den Kürbiskeimlingen neben diesen Stickstoffverbindungen als Produkte der Eiweisszersetzung Ammoniaksalze. Auch Sabanin und Laskowski führen dieselben als vorhanden auf, allerdings ohne sicheren Beweis ihrer Anwesenheit.

Schulze und Barbieri führten Ammoniakbestimmungen nach der Schlösing'schen Methode aus und erhielten für die Keimpflanzentrockensubstanz an Ammoniak:

Für 16tägige Kürbiskeimlinge=0,584%=0,481% N.;
„ 18tägige Keimlinge = 0,651 = 0,536% N.

Ein anderes Mal fanden sie nach einer anderen Bestimmungsmethode für Ammoniak=0,498%=0,410% Stickstoff. Diese Zahl ist etwas niedriger als die nach der vorhin erwähnten Methode erhaltene. Da auch bei der Zersetzung der Eiweisskörper mit Säuren neben anderen Produkten Ammoniaksalze entstehen,

so kann man annehmen, dass das in den Keimlingen vorgefundene Ammoniak direkt aus den Eiweisssubstanzen abgespalten worden ist. Als weitere Spaltungsprodukte sind Phenylamido-propionsäure und Amidovaleriansäure von Schulze und Barbieri aus einem aus den Axenorganen der Lupinen-Keimlinge abgeschiedenen Amidosäure-Gemenge isolirt worden. Dass sich in den Keimlingen der Lupinen und anderer Gewächse Xanthinkörper (Hypoxanthin und Xanthin) vorfinden, ist von G. Salomon, aber dass dieselben sich durch Zersetzung des Nucleins bilden, ist von A. Kossel nachgewiesen worden. Schulze und Barbieri entdeckten noch Lecithin. Peptone fanden sich in den verschiedenen Theilen der Keimlinge vor, jedoch nur in sehr geringer Menge. Hiermit wäre die in der Pflanze während der Keimung entstehende Reihe von Eiweisszersetzungsproducten, wenigstens soweit dieselben bis jetzt eben als solche haben nachgewiesen werden können, abgeschlossen.

Nach diesen einleitenden Betrachtungen gehe ich nun zur Schilderung des Wesens meiner Experimentalstudien über, welche dazu bestimmt waren, einen Beitrag über die Art und Weise der Verbreitung der stickstoffhaltigen Bestandtheile des Gerstenkornes, sowie deren Umwandlungsprodukte beim Keimungsprozesse desselben, bezw. Malzbereitung bei der Bierfabrikation zu liefern. Bei den heutigen uns zur Verfügung stehenden Bestimmungsmethoden, der hier in Frage kommenden Körper, leuchtet es ein, dass man hierbei nicht jeden einzelnen Körper der Umwandlungsprozesse der Proteinstoffe quantitativ verfolgen kann, wohl aber die durch die Entstehung der oben genannten Eiweisszersetzungsprodukte (Amidosäuren, Amide etc.) bedingten Hauptgruppen.

Die Methoden der Bestimmung, welche hier zur

Anwendung gelangen können, sind mannigfaltig. Bei der Bestimmung des Gesammtstickstoffs in organischen Körpern hat man die Wahl zwischen der Dumas'schen, Kjeldal'schen und Will-Varrentrapp'schen Methode. Obschon diese Methoden vielfache Verbesserungen erfahren haben, ist doch keine von ihnen ganz frei von Mängeln. Man muss sich deshalb zu einer für seine Zwecke am geeignetsten entschliessen Die hier zur Bestimmung des Gesammtstickstoffs in der Gerste, wie auch zur Bestimmung des Stickstoffs in den bei der Analyse erhaltenen einzelnen Niederschlägen, sowie der Rückstände der Extracte verwandte, war die Will-Varrentrapp'sche Methode, besonders da die Untersuchungsmaterialien frei von Nitro-Verbindungen waren. Das Untersuchungsobjekt war fränkische Gerste (Ochsenfurt) aus der Exportbrauerei von Fr. Erich in Erlangen, in welcher auch die Gerste den in derselben eingeführten Weich- wie Keimungsprozess durchmachte und schliesslich in Darrmalz übergeführt wurde.

Bei der Ausführung der Versuche war das Hauptaugenmerk mit Rücksicht auf die Praxis dahin gerichtet, mit einer Gerstensorte, deren Gehalt an stickstoffhaltigem Materiale festgestellt wurde, eingehende Prüfungen vorzunehmen, nach Vollendung der Weiche (nach 4 Tagen), nach vollendetem Keimprozesse als Grünmalz, sowie endlich als Darrmalz. Ebenso wurde das Weich-Wasser in Berücksichtigung gezogen, sowie die getrennte Untersuchung der Keime und des von Keimen möglichst befreiten Kornes.

Von der zum Zwecke der Analyse feingestossenen Rohgerste wurden zur Ermittelung der Feuchtigkeit 25,219 Gramm genommen, dieselbe machte 14.47% aus. Diese getrocknete Gerste diente auch gleich zur Bestimmung des Gesammtstickstoffs, nachdem eine

kleinere Portion zur Vorsicht nochmals so lange getrocknet wurde, bis zwei aufeinander folgende Wägungen ein constantes Gewicht (=1.389) gaben; derselbe belief sich auf 1.8009%.

Berechnet man diese Stickstoffmenge auf Eiweisskörper, wobei man bekanntlich die Zahl der gefundenen Stickstoffprocente mit dem für diese Berechnung festgestellten Factor 6.25 zu multipliziren hat, so erhöhen sich die Procente auf 11.255.

Um zu sehen, wie viel von dem Gesammtstickstoff in Form von Verbindungen in Lösung geht, wurde ein Extract dargestellt und zwar wurden behufs dieser Darstellung 200 Gramm der feingestossenen Gerste in einen hohen Cylinder gegeben, zunächst mit 300 Gramm destillirtem Wasser übergossen und eine Stunde lang unter öfterem, kräftigem Durchschütteln macerirt, dann absitzen gelassen, die überstehende Flüssigkeit colirt und diese Maceration nochmals mit 300 Gr. Wasser in derselben Weise wiederholt. Schliesslich wurde der Rückstand mit 400 Gr. destillirtem Wasser von 35—40° eine halbe Stunde wieder unter öfterem Durchschütteln digerirt, die überstehende Flüssigkeit abgegossen und der Rückstand ausgepresst. Den ganzen auf einem über eine grosse Porzellanschale ausgespannten Colirtuche gesammelten Extract liess Ref. während der Nacht auf einem Eisschranke im Keller ruhig durchlaufen. Der Extract wurde auf diese Weise sehr schön klar erhalten, konnte am Morgen gleich verarbeitet werden und war auch eine Veränderung der in demselben enthaltenen Körper bei einer derartigen Temperatur nicht zu befürchten, zumal nicht während des Winters. Der Extrakt wurde nun auf eine bestimmte Anzahl Cubikcentimeter gebracht und von demselben zwei bestimmte Volumen genommen und zwar das

eine zur Bestimmung der löslichen coagulirbaren resp. durch Metallhydroxyde fällbaren Eiweisskörper, sowie der Peptone, das andere zur Bestimmung des Ammoniaks, Amidosäuren etc. Für den Zweck des quantitativen Nachweises der Eiweisskörper sind verschiedene Verfahren verwendbar, wie die Behandlung der Extracte mit Kupferhydroxyd oder Bleihydroxyd in der Wärme oder das Aufkochen derselben mit essigsaurem Eisenoxyd; neuerdings auch das von V. Kowalewsky mittelst essigsaurem Uranoxyd angegebene.

Wie E. Schulze mittheilt, ist man bei den genannten Verfahren in keinem Falle vollständig dagegen gesichert, dass nicht neben Eiweissstoffen auch geringe Mengen anderer Stickstoffverbindungen mit niedergeschlagen werden; besonders in Extracten, deren Bestandtheile man noch nicht sämmtlich kennt; denn auf Gemenge wirken Fällungsmittel oft anders ein als auf Lösungen reiner Substanzen. So behauptet er, dass Amide wol niemals mit ausgefällt werden, weil die Kupferverbindungen derselben sich nur aus den Lösungen der reinen Substanzen, aber aus Gemengen nicht oder doch nur sehr langsam ausscheiden. Zu dem gleichen Schlusse führen auch die Ergebnisse, der von Stutzer mit Asparagin, Leucin und Tyrosin den eigentlichen Eiweisszersetzungsprodukten ausgeführten Controlversuche. Ob Xanthinkörper aus Gemengen mit niedergerissen werden, ist noch zu entscheiden, jedenfalls würde der aus diesem Umstande entspringende Fehler sehr gering sein und hier nicht in Betracht kommen. In Betreff der quantitativen Trennung des Eiweisses von Pepton führt Dr. F. Szymansky an, dass es ihm nicht möglich gewesen sei, in Niederschlägen, die in wässerigen Extracten, nachdem diese durch Erhitzen über freiem Feuer oder auf dem Dampfbade von dem gerinnbaren Eiweiss be-

freit und mit verdünnter Natronlauge neutralisirt seien, durch Kupferhydroxyd hervorgerufen wurden, Pepton nachzuweisen. Zum Beweise dafür, dass Pepton aus seiner wässerigen Lösung durch Kupferhydroxyd nicht nur nicht niedergeschlagen wird, sondern selbst bei einer beträchtlichen Verdünnung das Hydrat zu lösen vermag, stellte sich Szymansky eine 2,3540%; 0,6840%; 0,1480% und eine 0,0816 procentige Fibrin-Peptonlösung dar, welche er mit je 1 ccm dünnflüssigem Kupferoxydhydratbrei (= 0,0180 Gr Cu) in der Kälte versetzte. Hierbei zeigte sich, dass der Kupferoxydhydrat-Niederschlag bei der conzentrirtesten Peptonlösung am geringsten war, da hier das Pepton am stärksten lösend gewirkt hatte. Die ausgewaschenen und getrockneten Kupferoxyd-Niederschläge wurden sammt den Filtern unter Zusatz von Rohrzucker mit Natron-Kalk verbrannt; wobei die jedesmal vorgelegten 25 ccm Normal-Schwefelsäure unangegriffen, also frei von Ammoniak befunden wurden. Demgemäss kommt Szymansky zu dem Resultate, dass in neutraler, wässeriger Lösung Pepton durch Cu (O H) 2 nicht gefällt wird, und daher mittelst dieses Reagens von Eiweiss quantitativ getrennt werden kann. F. Hofmeister gibt ein anderes Verfahren mit Pb (O H) 2 an und bemerkt dazu, dass sich ähnlich, wie frischgefälltes Bleihydroxyd auch andere Metalloxyde verhielten, dass aber durch diese ein kleiner Theil des neben dem Eiweiss vorhandenen Peptons mit niedergerissen werde. Für diese letztere Bemerkung tritt besonders H. Weiske ein, welcher durch verschiedentliche Versuche feststellte, dass sowohl in den durch Cu (O H) 2; Pb (OH) 2 als auch durch essigsaures Eisenoxyd erzeugten Eiweissniederschlägen kleine Mengen Pepton enthalten seien. Es gibt allerdings Eiweissfällungsmittel, die zwar, wie

das Bleiacetat beim Kochen kein Pepton ausscheiden, welche aber bei dem unvermeidlichen Ueberschuss des Reagens leicht etwas von dem gefällten Eiweiss in Lösung bringen, so dass die Fällung desselben keine vollständige ist.

Aus den Resultaten, die H. Weiske bei der Prüfung der soeben besprochenen Trennungsmethoden des Eiweisses von Pepton erhielt, ersieht man, dass die eventuelle Fehlerquelle bei der Anwendung der Stutzer'schen Methode, nach welcher die Extracte durch Erhitzen mit Kupferhydroxyd von den Eiweissstoffen befreit werden, am geringsten ist und ist sie deshalb auch bei dieser Arbeit angewandt worden.

600 Gramm des Gesammtextractes (=1376 Gramm), vorher neutralisirt, wurden, nachdem einige Cbcm einer Alaunlösung zugesetzt waren, um die für die Fällung der Eiweisskörper mittelst Cu (O H) 2 schädliche Beeinflussung der phosphorsauren Salze zu beseitigen, mit einem Ueberschuss von Kupferhydroxyd ungefähr eine Stunde lang auf dem Wasserbade unter öfterem Umrühren erhitzt. Nach dem Absitzenlassen des gefällten Eiweisses und überschüssigen Kupferhydroxyds wurde sofort unter Anwendung der Saugpumpe filtrirt, der gut ausgewaschene und bei 100° —110° getrocknete Niederschlag sammt dem Filter nach dem Zerschneiden mit der Scheere in feine Stückchen mit Natron-Kalk verbrannt. Der Stickstoff des Filters, der bei schwedischem Filtrirpapier pro 10 ctm Durchmesser nur 0,00004 beträgt, kann vernachlässigt werden, ebenso ist nach A. Stutzer ein Fehler etwa dadurch, dass durch Einwirkung des Kupferoxyds aus dem bei der Verbrennung gebildeten Ammoniak freier Stickstoff gebildet werden könnte, nicht zu befürchten.

Aus der durch die Verbrennung in der mit 10

cbm norm. Schwefelsäure versehenen Vorlage erhaltenen Ammoniakmenge berechnete sich der Stickstoff für Eiweisskörper auf $0{,}0513\,\%$ = $0{,}3200\,\%$ Eiweiss. Die in die Vorlage zur Bindung des sich bei der Verbrennung gebildeten Ammoniaks gegebene überschüssige norm. $H_2\,S\,O_4$ wurde mit Kalilauge, nicht mit $Ba\,(O\,H)_2$ titrirt. Die Bestimmung der Schwefelsäure mit titrirtem $Ba\,(O\,H)_2$ ist genau, falls dieselbe in Lösungen ohne Kohlensäure etc. vorhanden ist; es kann hier aber leicht dadurch ein Fehler unterlaufen, dass sich ausser $Ba\,S\,O_4$ (schwefelsaurem Baryt) auch $Ba\,C\,O_3$ bildet, denn erstens kann sich bei der Verbrennung $C\,O_2$ bilden und mit in die Vorlage gelangen, zweitens kann auch das zum Ausspülen der Vorlagen benutzte destillirte Wasser Spuren von Kohlensäure enthalten; endlich kommt auch die Kohlensäure der Luft in Betracht.

Das Filtrat vom Eiweissniederschlage, durch Schwefelwasserstoff von dem in Lösung gegangenen Kupfer befreit, diente nur noch zur Bestimmung der Peptone, für die Bestimmung der übrigen Stickstoffverbindungen wurden besondere 600 cbm des Extracts benutzt, eines Theils, um mit der Arbeit rascher voran zu kommen, andern Theils, um genauere Resultate zu erhalten. Die Abscheidung der Peptone aus wässerigen Flüssigkeiten geschieht am Besten durch Phosphorwolframsäure. Dieselben sind zu $0{,}0041\,\%$ in der Rohgerste enthalten.

Die zur Bestimmung der übrigen Stickstoffverbindungen abgemessenen 600 cbm wurden, nachdem von Eiweiss und Pepton befreit, in 3 Portionen getheilt. Die erste diente zur Bestimmung des Ammoniaks. Das Ammoniak ist, wie schon erwähnt als Zersetzungsprodukt der Eiweisskörper mittelst Säuren beobachtet und auch in Keimpflanzen aufgefunden

worden. Es ist deshalb auch bei der Bestimmung der Stickstoffverbindungen in der Gerste auf das eventuelle Vorhandensein von Ammoniaksalzen Rücksicht genommen. Letztere können im Azotometer durch bromirte Natronlauge bestimmt werden, wobei sich das Ammoniak (z. B. Salmiak) nach folgender Gleichung umsetzt:

$2\ (NH_4Cl) + 3\ NaBrO + 2\ Na\ HO = 2\ N + 3\ NaBr + 2\ Na\ Cl + 5\ H_2O$. Dieses Verfahren ist jedoch nicht ohne Fehler, denn A. Morgen und E. Schulze haben gefunden, dass auch die Amid- und andere Stickstoffverbindungen der Pflanzenextracte durch bromirte Natronlauge angegriffen werden. Dagegen ist hier das Schlösing'sche Verfahren vorzuziehen. Nach demselben wird der von Eiweiss und Pepton befreite Extract in einen Kolben gegeben, mit gebrannter Magnesia gemischt und destillirt. Bei dieser Destillation ist zu beobachten, dass dieselbe nicht zu schnell von Statten geht, damit die Einwirkung der Magnesia genügend zur Geltung kommt; um dieses trotz starken Kochens zu erzielen, verbindet man den Kolben zunächst erst mit einem einfachen, schräg aufsteigenden, am andern Ende sich nach Art eines Vorstosses erweiternden Glasrohr und dieses dann mit einem absteigenden Kühler. Es ist hierdurch auch die Möglichkeit des Uebersteigens der zuweilen sehr stark aufschäumenden Magnesia ausgeschlossen. Dem Kühler ist eine Poliko-Röhre mit titrirter Schwefelsäure zur Aufnahme des durch die Magnesia ausgetriebenen Ammoniaks vorgelegt, welches durch Zurücktitrieren der überschüssigen Schwefelsäure mit norm. Kalilauge bestimmt wird. Nach C. Böhmer lässt sich auch die Austreibung des Ammoniaks durch Kalkmilch in der Weise bewirken, dass man den Extract in einer Schale unter eine geräumige, auf einer geschliffenen

Platte luftdichtschliessende, tubulirte Glasglocke bringt, die mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen geschlossen ist; durch die eine Oeffnung geht ein mit Glashahn versehenes Trichterrohr bis in die Schale mit Extract, durch die andere ein rechtwinkelig gebogenes ebenfalls mit Glashahn versehenes Glasrohr, das oben unter dem Pfropfen in die Glocke mündet; neben die Schale mit Extract setzt man in einiger Erhöhung eine andere mit titrirter Schwefelsäure, schliesst die Glocke, evacuirt mit der Wasserluftpumpe, lässt durch das Trichterrohr vorsichtig Kalkmilch in die untere Schale mit Extract fliessen, 3 Tage unter Erneuerung des Vacuums stehen und titrirt zurück. Von A. Emmerling ist ein ähnliches Verfahren gegeben. Nachdem bei dieser Arbeit angewandten Schlösing'schen Verfahren wurde in der Rohgerste 0,0014 % Ammoniak gefunden.

In ähnlicher Weise findet die quantitative Ermittelung der Säureamide (Asparagin, Glutamin) statt, wozu die zweite Portion des Extractes benutzt wird. Nach R. Sachse besteht dieselbe darin, dass man die asparaginhaltigen Extracte einige Stunden mit Salzsäure oder Schwefelsäure kocht und aus der Menge des dabei entstandenen Ammoniaksalzes den Asparagingehalt berechnet, nach der Gleichung:

$$C_2 H_3 NH_2 \begin{cases} CONH_2 \\ COOH \end{cases} + H\,Cl + H_2\,O =$$

$$C_2 H_3 NH_2 \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases} + NH_4Cl$$

Nach der Entdeckung des im chemischen Verhalten dem Asparagin so ähnlichen Glutamins muss dies Verfahren als eine Methode zur Bestimmung dieser beiden Amide bezeichnet werden. Ob nicht neben diesen Amiden noch andere Stickstoffverbindungen in Extracten vorkommen, die ebenfalls bei der

Behandlung mit verdünnten Mineralsäuren Ammoniak liefern ist fraglich; man weiss jedoch, dass die meisten der neben jenen Amiden in den Pflanzensäften vorkommenden Stickstoffverbindungen bei Einwirkung verdünnter Mineralsäuren kein Ammoniak liefern, so z. B. die Amidosäuren, die Xanthinkörper, das Betain und andere Pflanzenbasen. Von den Substanzen, welche in Pflanzensäften bis jetzt nachgewiesen und durch Fällungsmittel nicht vom Asparagin und Glutamin zu trennen sind, nennt E. Schulze das Allantoin, welches hier eine geringe Abweichung hervorrufen könnte.

Nachdem die Extracte genügend mit der vorgeschriebenen Menge verdünnter Mineralsäure gekocht haben, lässt man dieselben erkalten, neutralisirt annähernd mit Kalilauge, versetzt sie mit gebrannter Magnesia und destillirt und verfährt auch im Uebrigen genau in derselben Weise, wie oben bei der Bestimmung des freien Ammoniaks angegeben. Aus der erhaltenen Ammoniakmenge, von der man die des gefundenen freien Ammoniaks in Abzug zu bringen hat, berechnet sich das Asparagin, indem man auf ein Molecül Ammoniak ein Molecül Asparagin resp. Glutamin rechnet.

In der Rohgerste befanden sich keine Amide.

Für die Bestimmung des Stickstoffs der Amidosäuren in der dritten Portion des Extracts sind auch mehrere Methoden bekannt. Die Säureamide können von den Amidosäuren durch Fällungsmittel nicht getrennt werden; man verfährt deshalb zunächst, wie bei der Bestimmung des Stickstoffs der Amide, indem man den Extract mit verdünnter Mineralsäure kocht, um die vorhandenen Amide nach obiger Formel in Ammonsalze und Amidosäuren zu spalten und denselben nach der Neutralisation mit gebrannter Mag-

nesia oder Alkalien zur Entfernung des Ammoniaks eindampft. Dass bei diesem Eindampfen der Extracte mit MgO oder Alkalien die Amidosäuren angegriffen werden, ist nicht zu befürchten. Der Behauptung Mallet's gegenüber, dass Leucin und Tyrosin mit MgO und Wasser schon bei 50° Ammoniak abspalten, fand E. Boshard in Uebereinstimmung mit den von Schützenberger erhaltenen Resultaten, der beim Erhitzen von Eiweissstoffen mit Barytwasser auf 200° ausser Ammoniak, Amidosäuren, nur Oxalsäure, Essigsäure, Spuren von Milchsäure, Bernsteinsäure und Ameisensäure erhielt, dass die Amidosäuren, wie Asparaginsäure, Glutaminsäure, Leucin, Tyrosin weder durch längeres Kochen mit überschüssigem Barytwasser oder MgO, noch durch verdünnte Kalilauge (1:3) in der Art zersetzt würden, dass sich irgend welche titrimetrisch nachweisbaren Ammoniakmengen abspalten.

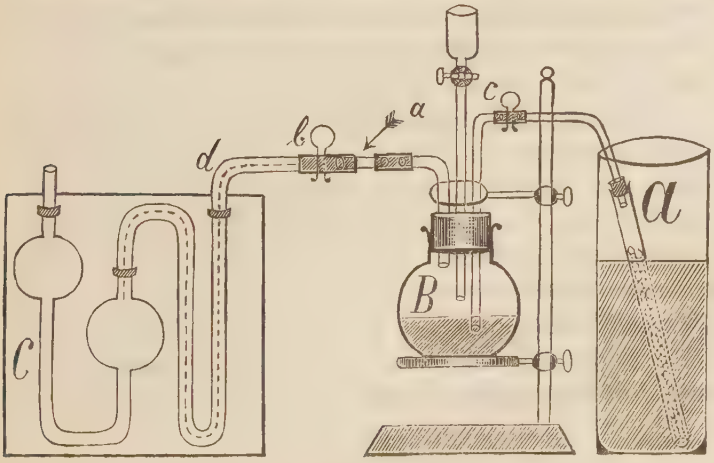
Den Rückstand des mit MgO zur Trockene gedampften Extractes behandelt man nun, nachdem derselbe wieder mit Wasser aufgenommen, mit salpetriger Säure, indem die Flüssigkeit mit H_2SO_4 (Schwefelsäure) angesäuert und mit salpetrigsaurem Kalium versetzt wird, wodurch der Stickstoff der Amidogruppe der Amidosäuren frei wird, nach folgender Gleichung:

$$CH_3.\ CH_2.\ CH_2.\ CH_2.\ CH(NH_2).\ COOH + HONO = CH_3.\ (CH_2)_3.\ CH(OH).\ COOH + 2\ N + H_2O.$$

Die Gasvolumetrische Bestimmung des bei dieser Reaktion frei werdenden Stickstoffs bietet durch das gleichzeitige Auftreten von Stickoxydgas einige Schwierigkeiten. Letzteres kann durch Eisenvitriol und Sauerstoff beseitigt werden, wobei aber auch wieder das Vorhandensein von Kohlensäure hindernd in den Weg tritt. C. Böhmer hat sich als Absorptionsmittel resp. Oxydations-Mittel für Stickoxyd des

übermangansauren Kaliums in alkalischer Lösung, welche auch gleichzeitig die vorhandene Kohlensäure aufnimmt, bedient und benutzte dazu nachstehend beschriebenen Apparat:

A. ist ein mit verdünnter Salzsäure gefüllter hoher Standcylinder. In demselben befindet sich ein mit Marmorstücken gefülltes, nicht zu enges, unten etwas verjüngtes, auf beiden Seiten offenes Glasrohr. Dasselbe ist oben mit einem durchbohrten Kork verschlossen und mittelst eines darin geschobenen Glasröhrchens nebst Gummischlauch mit dem Reagirkölbchen B verbunden. In dem weiten Hals des letzteren sitzt luftdicht ein dreifach durchbohrter Kork, in dessen einer Oeffnung ein bis an den Boden reichendes, unten spitz ausgezogenes Röhrchen steckt, das mit dem Kohlensäure-Entwicklungs-Apparate in Verbindung steht. Die zweite Oeffnung verschliesst ein langhalsiger Scheidetrichter, die dritte ein rechtwinkelig gebogenes Rohr, das dicht unter dem Kork abschneidet. Auf diesem Glasrohr sitzt ein in seiner Mitte bei a durchschnittener Gummischlauch, dessen Schnittfläche mit Hilfe eines hineingeschobenen, enganschliessenden Glasröhrchens wieder verbunden ist.



Ueber diesem Glasrohr klemmt einstweilen der Quetschhahn b. Das andere Ende des Gummischlauchs kann mit einer Hempel'schen Pipette C verbunden werden, einer sogenannten einfachen Absorptionspipette, deren grössere, ungefähr 150 ccm fassende Kugel mit einer alkalischen Lösung von übermangansaurem Kali gefüllt ist. Diese Lösung wird in der Weise bereitet, dass man eine für den Gebrauch hinreichende Menge Wasser mit einem Ueberschuss von übermangansaurem Kali und pro 100 ccm. mit einigen Grammen Kali oder Natronhydrat versetzt und unter zeitweiligem Umrühren kurze Zeit stehen lässt. Zum Zwecke der Analyse wird die schwach alkalische Substanz nebst einigen Grammen salpetrigsauren Kalis in das Kölbchen B gebracht, dieses nöthigenfalls bis zur Hälfte mit Wasser angefüllt, der Kork fest aufgesetzt und Kohlensäure durchgeleitet. Ist nach einigen Minuten die Luft ausgetrieben, so stellt man durch Zuschrauben des Hahnes c die Entwickelung fast ganz ab und verbindet durch Neigen die Absorptions-Pipette, somit dem Gummischlauch vor dem Quetschhahn, dass keine Luft in die Capillare d tritt. Hierauf stellt man die Kohlensäure-Entwicklung ganz ab, lässt durch den Scheidetrichter in kleinen Zwischenräumen einige Tropfen 1:3 verdünnter Schwefelsäure nach B fliessen und befördert durch Schütteln von B u C die Gasentwickelung, resp. Absorption. Ist man sicher, dass nach kräftigem Umschütteln die Entwicklung zu Ende ist, so füllt man das Reagirkölbchen bis dicht unter den Kork mit Wasser an, lässt noch einige Blasen Kohlensäure hindurchstreichen, zieht den Gummischlauch ein wenig von a ab, klemmt ihn mit dem Quetschhahn c zu und zieht ihn hierauf ganz ab. Nachdem man das Gas mit der Flüssigkeit in der Absorptionspipette noch einmal kräftig durchge-

schüttelt hat, verbindet man letztere mittelst eines Capillar-Rohrs mit einer Hempel'schen einfachen Gasbürette, saugt das Gas in die Bürette und liesst unter Beobachtung der nöthigen Vorsichtsmassregeln ab. Nach dieser Methode wurden von mir mehrere Versuche mit verschiedenen Amidosäuren gemacht. Die Resultate wurden jedoch bei der sorgfältigsten Handhabung des Apparates stets zu hoch befunden und zwar bis zu 1%. Der Fehler ist wohl in der Unmöglichkeit, dass Stickoxyd-Gas, wie auch die Luft und Kohlensäure vollständig zu entfernen zu suchen. Da ausserdem dieses Verfahren äusserst viel Vorsicht beansprucht und umständlich ist, so wurde von der Anwendung desselben bei dieser Arbeit Abstand genommen. Der Stickstoff für Amidosäuren wurde folgendermassen bestimmt:

Es werden eine bestimmte Anzahl Cbcm des Extractes, die eben sauer reagiren in einer Porzellanschale mit $CaSO_4$ eingedampft; der im Luftbade bei 100° gut getrocknete Rückstand sorgfältig gelöst, gepulvert und mit Natron-Kalk verbrannt. Indem man von dem auf diese Weise erhaltenen Stickstoff den für die Säureamide und Ammoniak gefundenen abzieht, erhält man die Menge des in Form von Amidosäuren vorhandenen Stickstoffs. Es können hierbei allerdings kleine Stickstoffmengen, die nicht von Amidosäuren herrühren die gefundene Zahl etwas erhöhen, anderseits werden aber auch diese Stickstoffmengen nach dem vorhin genannten Verfahren nicht gefunden. Da es aber mehr im Sinne dieser Arbeit liegt, sämmtlichen in Lösung gegangenen Stickstoff wiederzufinden, so wurden die Amidosäuren in der soeben besprochenen Weise bestimmt und für Gerste = 0,0357% gefunden.

Die bei der Rohgerste erhaltenen Resultate für

die Stickstoff-Verbindungen folgen nun übersichtlich:

1. Bestimmung der Feuchtigkeit	= 14,47 %	
2. „ des Gesammtstickstoffs	= 1,8009 %	
3. „ des Stickstoffs im Rückstande des Extracts	= 1,6789 %	
		Auf Trockensubstanz
4. Stickstoff für Eiweiss	= 0,0513 %	= 0,0600 %
5. „ „ Pepton	= 0,0041 %	= 0,0046 %
6. „ „ Ammoniaksalze	= 0,0145 %	= 0,0169 %
7. „ „ Amidosäuren	= 0,0357 %	= 0,0417 %
8. „ „ Säureamide	= — %	= — %
9. Gesammtstickstoff im Filtrat von Ph.-W.-Säure	= 0,0502 %	= 0,0586 %

Es sind hier also 6,84 % des Gesammtstickstoffs in Lösung gegangen.

Die zur Bestimmung der Stickstoffverbindungen bei der geweichten Gerste, Grünmalz etc. angewandten Methoden waren dieselben, wie die oben in ausführlicher Weise beschriebenen.

Die mit vorliegendem Resultate untersuchte Rohgerste wurde nach der Weiche in Untersuchung gezogen.

Dieselbe hatte eine Weiche von vier Tagen durchgemacht, indem das Weichwasser am ersten Tage zweimal, an den übrigen drei Tagen nur einmal erneuert wurde. Das Resultat der Untersuchung war folgendes:

1. Feuchtigkeitsgehalt	= 43,341 %
2. Gesammtstickstoff	= 1,750 %
3. Stickstoff im Rückstand des Extractes	= 1,6853 % (trocken)

		Auf Trockensubstanz berechnet
4. Stickstoff für Eiweiss	= 0,0200 %	= 0,0354 %
5. „ „ Pepton	= 0,0005 %	= 0,0009 %
6. „ „ Ammoniaksalze	= — %	= — %
7. „ „ Amidosäuren	= 0,0167 %	= 0,0294 %
8. „ „ Säureamide	= — %	= — %
9. Gesammtstickstoff im Filtrat von Ph.-W.-Säure	= 0,0167 %	= 0,0294 %

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, dass die für die verschiedenen Stickstoffverbindungen gefundenen Procente viel niedriger sind, als die in der Rohgerste. Es sind von den in der Rohgerste befindlichen löslichen Stickstoffverbindungen in der geweichten Gerste nur ungefähr die Hälfte wiedergefunden worden, die fehlende Hälfte muss also derselben durch das Weichwasser entzogen sein. Das Weichwasser ist deshalb auch untersucht worden, jedoch nur auf Eiweiss und Pepton; die bei der Untersuchung desselben für diese gefundenen Zahlen können leider auf Gerste bezogen nicht procentisch angegeben werden, da die von den Brauern zur Weiche verwendeten Wassermengen, als auch die in Arbeit genommenen Gerste-Quantitäten ganz willkürliche sind. Die Zahlen werden deshalb pro Liter angegeben:

Pro Liter

	N. für Eiweiss	N. für Pepton
Weichwasser No. I	= 0,0140	0,0028
No. II.	= 0,0150	0,0014
No. III.	= 0,0168	—
No. IV.	= 0,0056	—

Die für Eiweiss gefundene Stickstoffmenge des ersten und zweiten Wassers ist fast gleich; die des

dritten ist sogar grösser, als die der beiden ersten Wässer. Es erklärt sich dieses daraus, dass die beiden ersten Weichwässer nur halb so lange einwirken, als das dritte, vierte und fünfte, so dass dieselben mehr als Reinigungswässer benutzt werden und die Gerste gleichsam erst für den eigentlichen Weichprocess vorweichen. In dem vierten Wasser hat der Stickstoffgehalt schon bedeutend abgenommen und im fünften war derselbe schon so gering, dass die Biuret-Reaction auf Peptone nicht mehr wahrzunehmen war und ist deshalb auch nicht weiter geprüft worden.

Die geweichte Gerste zeigte nun nach fünftägiger Keimung als Grünmalz folgende Zusammensetzung:

1. Feuchtigkeitsgehalt = 47,953 %
2. Gesammtstickstoff = 1,751 % (trocken)
3. Stickstoff d. Rückst. = 1,372 %

			Auf Trockensubstanz berechnet
4.	„ für Eiweiss	= 0,0818 %	= 0,1571 %
5.	„ „ Pepton	= 0,0030 %	= 0,0058 %
6.	„ „ Ammoniaksalze	= 0,0151 %	= 0,0290 %
7.	„ „ im alkohol. Auszug des Pepton-Niederschl.	= 0,0003 %	= 0,0006 %
8.	„ „ Amidosäuren	= 0,0737 %	= 0,1417 %
9.	„ „ Säureamide	= 0,0263 %	= 0,0505 %
10.	Ges. N. im Filtrat von Ph. W. Säure	= 0,1152 %	= 0,2212 %

Der Gesammtstickstoff ist gegenüber der geweichten Gerste im Grünmalz natürlich derselbe geblieben, da eine Pflanze ja durch Wachsthum keinen Stickstoff verliert. Bei der geweichten Gerste sind von dem Gesammtstickstoff 3,75 %, dagegen bei dem Grünmalz 21,96 % in Lösung gegangen.

Durch die fünftägige Keimung der Gerste ist

das lösliche Eiweiss bedeutend vermehrt worden, indem die Menge ungefähr viermal so gross geworden ist. Ebenso hat sich das Pepton um das Vierfache vermehrt, wenn es auch im Ganzen nur in sehr geringer Menge vorhanden ist. Durch die Darre vermehren sich letztere, wie wir später beim Darrmalz sehen werden, ziemlich bedeutend, wenigstens verhältnissmässig.

Um zu sehen, ob bei der Fällung der Peptone mittelst Phosphor-Wolframsäure ausser diesen noch andere Stickstoffverbindungen mit ausgefällt seien, wurde bei der Untersuchung des Grünmalzes der Pepton-Niederschlag noch feucht mit überschüssigem Barytwasser zerlegt und stark zur Trockene gedampft, um Pepton in eine unlösliche Modification überzuführen, darauf der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt und filtrirt. In dem Rückstand dieses alkoholischen Filtrats fanden sich beim Grünmalz Spuren (= 0,0003), beim Darrmalz kein Stickstoff.

Der Procent-Gehalt für Amidosäuren, Amide, Ammoniak hat sich ebenfalls sehr vergrössert und hat, abgesehen von den Amiden und Ammoniak, die gar nicht in der geweichten Gerste vorhanden sind, das Multiplum von Vier überschritten. Also im Grossen und Ganzen ist die Löslichkeit der einzelnen Stickstoffgruppen in der Gerste durch einen fünftägigen Keimungsprocess vervierfacht worden.

Das Darrmalz aus dem untersuchten Grünmalz hergestellt, zeigt nun folgende Zusammensetzung:

1. Feuchtigkeitsgehalt = 8,431 %
2. Gesammtstickstoff = 1,542 %
3. Stickstoff im Rückstand des Extracts = 1,165 %

			Auf Trockensubstanz berechnet.
4.	Stickstoff für Eiweiss	= 0,1094 %	= 0,1194 %
5.	„ „ Pepton	= 0,0214 %	= 0,0233 %
6.	„ im Rückstande des alkoholischen Auszugs d. Pepton-Niederschlages	= —	= —
7.	„ für Ammoniaksalze	= 0,0053 %	= 0,0057 %
8.	„ „ Amidosäuren	= 0,2068 %	= 0,2257 %
9.	„ „ Amide	= 0,0027 %	= 0,0029 %
10.	Gesammt-N. im Filtrat von Ph.W. Säure	= 0,2148 %	= 0,2343 %

Der Procentgehalt an löslichem Stickstoff ist beim Darrmalz noch gestiegen (auf 24,44 %), der Gesammtstickstoff ist dagegen weniger geworden, die Erklärung dafür findet sich in der Entfernung der Keime (vor) oder (nach) der Darre. Ebenso ist der Stickstoffgehalt für lösliches Eiweiss heruntergegangen, dafür der für Pepton und die Amidosäuren bedeutend gestiegen; es lässt sich dieses durch die Darre begründen; denn die bei derselben schliesslich vorhandene höhere Temperatur kann wohl etwas Eiweis in eine unlösliche Modification überführen, ebenso kann die Anfangstemperatur bei Gegenwart von Feuchtigkeit den Lebensprocess der Keimlinge momentan erhöhen, so dass noch eine gewisse Menge des löslichen Eiweisses durch die Fermente und Säuren in Pepton und Amidosäuren übergeführt wird.

An diese Versuchsreihe reihte sich eine Untersuchung einer Grünmalzprobe in der Weise, dass von 300 Gramm Grünmalz die Keime eines jeden Kornes mit Vorsicht getrennt wurden, um für sich, ebenso wie die getrennten Körner nach den erwähnten Methoden untersucht zu werden, wodurch man einen Einblick in die Vertheilung der Stickstoffverbindungen auf den Theil des Grünmalzes bekommt, der bei

der Bereitung des Darrmalzes maschinell entfernt wird. Es lässt sich dadurch auch ein Vergleich anstellen mit den beim Grünmalz, sowie beim Darrmalz erhaltenen Zahlen.

Zunächst folgen die bei der Untersuchung der von den Keimen getrennten Körner erhaltenen Resultate, dann die der Keime.

a) Körner

		Auf Trockensubstanz berechnet
1. Feuchtigkeitsgehalt	= 46,27 %	
2. Gesammtstickstoff	= 1,684 %	
3. Stickstoff für Eiweiss	= 0,0849 %	= 0,1580 %
4. „ „ Pepton	= 0,0053 %	= 0,0098 %
5. „ „ Ammonsalze	= 0,0044 %	= 0,0082 %
6. „ „ Amidosäuren	= 0,1113 %	= 0,2071 %
7. „ „ Amide	= 0,0065 %	= 0,0126 %

b) Keime

(Die Procente beziehen sich auf Grünmalz.)

		Auf Trockensubstanz berechnet
1. Stickstoff für Eiweiss	= 0,0103 %	= 0,0191 %
2. „ „ Pepton	= — %	= — %
3. „ „ Ammonsalze	= — %	= — %
4. „ „ Amidosäuren	= 0,0223 %	= 0,0415 %
5. „ „ Amide	= 0,0033 %	= 0,0061 %
6. „ im Rückstand	= — %	= 0,2707 %

Die Resultate beweisen, dass die Keime 0,0667 % löslichen Stickstoff gegen 0,3957 % des Kornes enthalten, der sich wie oben erwähnt vertheilt. Die Keime enthalten keine Peptone und keine Ammonsalze. Es wird, was aus diesen Resultaten hervorgeht, demnach durch die Beseitigung der Keime dem Malze 0,0667 % löslicher Stickstoff entzogen, ausserdem aber auch noch Stickstoff, welcher der in Wasser unlöslichen Verbindungen angehört.

Zählt man die auf Trockensubstanz berechneten Zahlen zu den bei den Körnern auf Trockensubstanz

berechneten, so erhält man Resultate, die mit denen des Grünmalzes (I) analog sind:

1.	Stickstoff für	Eiweiss	= 0,1771 %
2.	„	„ Pepton	= 0,0098 %
3.	„	„ Ammonsalze	= 0,0082 %
4.	„	„ Amidosäuren	= 0,2486 %
5.	„	„ Amide	= 0,0187 %

Der Grund, weshalb hier die Zahlen für Eiweiss und die Amidosäuren höher sind, als beim Grünmalz (I), liegt in dem Umstand, dass dieses Grünmalz eine längere Zeit gekeimt hatte; (Keimung 8—9 Tage); ausserdem war es ein ganz anderes Grünmalz (Ungarn), von dem früheren konnte leider nichts mehr erhalten werden.

Im Ganzen sind 27,45 % Stickstoffverbindungen in Lösung gegangen.

Zieht man die Procente des Gesammtstickstoffs im Darrmalz von denen des Grünmalzes (I) ab, so ergibt sich eine Differenz von 0,209 %, die wie schon früher erwähnt, durch die Entfernung der Keime entsteht. Zählt man nun die bei den Keimfäden erhaltenen, auf Trockensubstanz berechneten Zahlen zusammen, so resultiren allerdings mehr Procente = 0,3374, es ist dieses aber auch sehr erklärlich, denn durch ein längeres Keimen von drei bis vier Tagen, wie es bei diesem Grünmalz (II) stattgefunden hatte, können die Keime beinahe die doppelte Länge erreichen und enthalten infolgedessen auch mehr Stickstoff.

Zum Schluss sollen nochmal die bei den einzelnen Untersuchungen erhaltenen Zahlen tabellarisch aufgeführt werden, um das Fallen und Steigen derselben besser verfolgen zu können und über das Ganze eine bessere Uebersicht zu erhalten:

Auf Trockensubstanz berechnet	Bestimmung der Feuchtigkeit %	Gesammt-Stickstoff %	N. im Rückstand %	N. für Eiweiss %	N. für Pepton %	N. i. alkoholisch. Auszug des Pepton-Niederschl. %	N. für Ammonsalze %	N. für Amidosäuren %	N. für Amide %
Roh-Gerste .	14.47	1.8009	1.6789	0.0600	0.0046	—	0.0169	0.0417	—
Gewelchte Gerste .	43.341	1.750	1.6853	0.0354	0.0009	—	—	0.0294	—
Grünmalz (I) .	47.953	1.751	1.372	0.1571	0.0058	0.0006	0.0290	0.1417	0.0505
Darrmalz . .	8.431	1.542	1.165	0.1194	0.0233	—	0.0057	0.2257	0.0029
Grünmalz (II)									
a) Körner . .	46.270	1.684	1.2842	0.1580	0.0098	—	0.0082	0.2071	0.0126
b) Keime . .	46.020	0.3374	0.2707	0.0191	—	—	—	0.0415	0.0061
Die Zahlen der Körner u. Keime des Grünmalz (II) addirt	—	2.0214	1.6549	0.1771	0.0098	—	0.0082	0.2486	0.0187

Weich-Wasser

Pro Liter

	N. für Eiweiss	N. für Pepton
I.	0.0140	0.0028
II.	0.0150	0.0014
III.	0.0168	—
IV.	0.0056	—

Dem Brauer ist hiermit ein Bild von der Veränderlichkeit der Stickstoffverbindungen in der Rohgerste während der Ueberführung derselben in Darrmalz gegeben und liegen ihm auch die Gründe für das Fallen und Steigen der Zahlen der Stickstoffverbindungen klar vor Augen.

Meinem verehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Hilger meinen herzlichsten Dank!